

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 2002328466
PUBLICATION DATE : 15-11-02

APPLICATION DATE : 02-05-01
APPLICATION NUMBER : 2001134961

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : FUJIGAYA TAKEHIKO;

INT.CL. : G03F 7/004 G03F 7/039 H01L 21/027

TITLE : POSITIVE RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation sensitive composition excellent in resolution and sensitivity.

SOLUTION: The positive radiation sensitive composition contains (A) an amorphous compound containing a plurality of phenol groups protected by t-butoxycarbonyl groups in one molecule and having a molecular weight of $\leq 3,000$ and (B) diphenyliodonium 9,10-dimethoxyanthracene-2-sulfonate as an acid generator which generates an acid under radiation.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-328466
(P2002-328466A)

(43)公開日 平成14年11月15日(2002.11.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A	2 H 0 2 5
	7/039		6 0 1	
H 0 1 L 21/027	6 0 1	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2001-134961(P2001-134961)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成13年5月2日(2001.5.2)	(72)発明者	上田 充 東京都江東区越中島1-3-17-603
		(72)発明者	芝崎 祐二 東京都目黒区原町2-14-12アビタシオン 碑文谷101
		(72)発明者	藤ヶ谷剛彦 埼玉県越谷市瓦曽根1-6-25
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AB16 AC01 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BC00 CB41 CB55 FA17

(54)【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 解像度および感度に優れたポジ型感放射線性組成物に関する。

【解決手段】 (A)ヒートキシカルボキニル基で保護されフェノール基を分子中に複数個含み分子量が3000以下の非晶質化合物および(B)放射線酸発生剤としてジフェニルヨードニウム9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネートを含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

(2) 002-328466 (P2002-00066)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞｷﾆﾙ基で保護されフェノール基を分子中に複数個含み分子量が3000以下の非晶質化合物および(B)放射線酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【請求項2】 (A)成分がトリス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄであることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項3】 (B)成分の放射線酸発生剤がジフェニルヨードニウム9,10-ｼﾞﾒﾄｷｼｱﾝﾄﾗｾﾝ-2-ｰｽﾙﾌｵﾈｰﾄであることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポジ型感放射線性組成物に関し、詳しくは解像度および感度に優れたポジ型感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来技術】近來、半導体集積回路の高密度化に伴い、集積化すべき回路の最小パターン寸法も、ますます微細になり、これに伴い微細なレジストパターンを高精度で形成する技術が要求される。しかし、フォトリソとして使用される従来公知のポジ感放射線組成物はポリマーを感光性材料として使用している限りその分子サイズから考えられる解像度には自ずから限界がある(解像限界)。将来の高解像度の要求には課題を残している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来技術の課題を解決し、解像度に優れ、感度の高いポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞｷﾆﾙ基で保護されフェノール基を分子中

に複数個含み分子量が3000以下の非晶質化合物および(B)放射線酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】(A)成分

本発明において、(A)成分は ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基で保護されフェノール基を分子中に複数個含み分子量が3000以下の非晶質化合物である。具体的には、ビス(ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)テレフタレート、ビス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)テレフタレート、トリス(ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄ、トリス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄ、テトラキス(ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,2,4,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾃﾄﾗｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄ、テトラキス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,2,4,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾃﾄﾗｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄが挙げられる。3,5-ｼﾞ(ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾙｺｰﾙ)と1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞﾆﾙｸﾛﾗｲﾄﾞを反応させて得られるトリス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄや1,2,4,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾃﾄﾗｶﾙﾎﾞﾆﾙｸﾛﾗｲﾄﾞを反応させて得られるテトラキス(ｵｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,2,4,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾃﾄﾗｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄが、得られる塗膜が非晶性になりやすいのでレジスト用途に好ましく、特にトリス(3,5-ｼﾞｰﾓｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾛｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾙ)1,3,5-ﾍﾞﾝｾﾝﾄﾘｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄが非晶性が製膜条件に依存しないので特に好ましい。この反応は下記反応式1で表される。

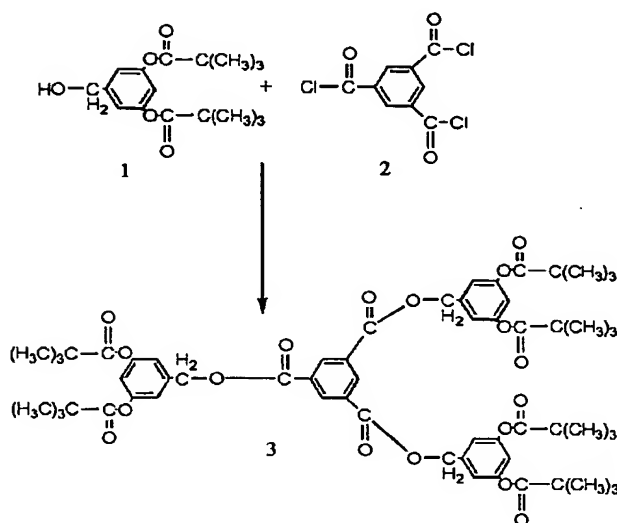
【0006】

【化1】

BEST AVAILABLE COPY

(3) 002-328466 (P2002-0J66)

BEST AVAILABLE COPY

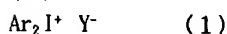


【0007】本発明において、3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニロキシ)ベンジルアルコールは、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコールとジ-tert-ブチルジカーボネートとをアセトン中で炭酸カリウムの存在下で反応させることにより合成することができる。

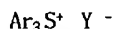
【0008】(B) 放射線酸発生剤

本発明で用いられる放射線酸発生剤(以下、酸発生剤という)は、放射線、例えば紫外線、電子線などが照射された時に酸を発生するものである。該酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化物などが挙げられる。

【0009】該ジアリールヨードニウム塩は、一般式(1)：



〔式中、Arはアリール基であり、Yはアニオンを表す〕で示されるものである。一般式(1)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオン(Ar_2I^+)としては、例えばジフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどが挙げられる。



〔式中、ArおよびYは前記と同じ意味である〕で示されるものである。

【0012】一般式(2)で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオン(Ar_3S^+)としては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニルジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)フェニルスルフォニウム、トリス(メトキシフェニル)スルフォニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルフォニウム、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルフォニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオン(Y⁻)の具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0010】また、前記アニオン(Y⁻)としては、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-tert-ブチルナフタレン-2-スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン-1-スルフォネート、アントラセン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラセン-1-スルフォネート、5,6-ジクロロアントラセン-3-スルフォネート、9,10-ジクロロアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルフォネート、ベンズ(a)アントラセン-4-スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ピレン-スルフォネート、トリフェニレン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネート、アントラキノ-スルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【0011】また、前記トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(2)：

(2)

ニウム、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルフォニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオン(Y⁻)の具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0013】前記イミドスルフォネート誘導体としては、例えばトリフルオロメチルスルフォニルオキシビシ

(4) 002-328466 (P2002-0J66)

クロ〔2.2.1〕-ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。また、前記トシラート化合物としては、例えばベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチオン誘導体が挙げられる。

【0014】さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、例えばベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、例えば2,4,6-(トリスクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

【0015】該酸発生剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して、通常、0.5~20重量部でよく、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0016】その他の添加剤

本発明の組成物は、上記(A)~(B)成分のほかに、必要に応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばBM-1000(BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173および同F183〔大日本インキ化学工業(株)製〕、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430および同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141および同S-145〔旭硝子(株)製〕、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57およびDC-190〔東レシリコン(株)製〕などのフッ素系界面活性剤が挙げられる。

【0017】該界面活性剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、5重量部以下でよく、好ましくは0.01~2重量部である。また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物(官能性シランカップリング剤)が挙げられる。

【0018】該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシ

クロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該接着助剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、20重量部以下でよく、好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0019】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の組成物は、上記の(A)~(B)成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。該有機溶剤としては、(A)~(B)成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくは前記の重合用溶媒として例示したものと同様のものである。本発明の組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径1.0~0.2 μ mのミリポアフィルタなどが挙げられる。

【0020】本発明の組成物は、例えば以下のようにして、ポジ型感放射線性樹脂組成物として用いることができる。

(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布する。その後、該塗布された基板をプリベークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。プリベークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、60~110℃、好ましくは、70~100℃である。また、プリベークの時間は、通常、30秒~15分程度でよい。

【0021】(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、アルカリ性水溶液に可溶となる。放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、g線(波長436nm)、h線(405nm)、i線(波長365nm)などの紫外線、KrFエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を用いることができ、好ましくはg線またはi線が用いられる。放射線照射後に、ポストエクスポージャーベーク処理(以下、「PEB処理」という)を行う。PEB処理の条件は、通常、50~180℃の温度で、時間は、通常、0.1~10分間程度でよい。

【0022】(3) 上記でPEB処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および/または界面活性剤との混合液、および本発明の組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【0023】アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基

(5) 002-328466 (P2002-e-66)

としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕-5-ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【0024】(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じて例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いてポストバークを行う。ポストバークの条件は、通常、150〜250℃の温度で、時間は3分〜1時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【0025】

【実施例】合成例1

ジ-*n*-ブチルジカーボネート11.5mL (50mmol) を3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール3.5g (25mmol)、炭酸カリウム6.9g (50mmol) およびアセトン125mLからなる溶液に添加した。混合物を室温で30時間攪拌して、得られた白色不透明液を濾過し、蒸留した。得られた無色の液体を α -ブチルメチルエーテルに溶解し、1M水酸化ナトリウムで3回抽出し、水で洗浄し乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮し、8.0gの3, 5-ジ(α -ブチルメチルカルボニロキシ)ベンジルアルコールを94%の収率で得た。融点は64〜65℃であった。構造は赤外吸収スペクトルと ^1H および ^{13}C -NMRから帰属した。

【0026】合成例2

合成例1で得られた3, 5-ジ(α -ブチルメチルカルボニロキシ)ベンジルアルコール2.5g (7.2mmol)、トリエチルアミン1mL (7.2mmol) およびテトラヒドロフラン20mLからなる溶液を氷冷した。その氷冷した溶液に、1, 3, 5-ベンゼントリカルボニル

トリクロライド0.5g (2mmol) をテトラヒドロフラン5mLに溶解した溶液をゆっくりと添加した後、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を蒸留した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:エチルアセトン=3:2)で精製したところ、2gのトリ(3, 5-ジ- α -ブチルメチルカルボニロキシベンジル)1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシレートが85%の収率で得られた。得られた化合物は熱分解温度まで結晶融解挙動を示さない非晶性で50℃のガラス転移温度を有していた。構造は赤外吸収スペクトル(1762 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、1735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)と ^1H (300MHz、 CDCl_3): δ 1.55 (s, CH_3 , 54H)、5.41 (s, CH_2 , 6H)、7.11 (tr, ArH, 3H)、7.18 (d, ArH, 6H)、8.90 (s, ArH, 3H) および、 ^{13}C -NMR (300MHz、 CDCl_3): δ 28.3, 66.8, 84.5, 115.4, 119.0, 131.6, 138.2, 151.7, 152.1, 165.1、元素分析($\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_{24}$: 計算値C 61.22%、H 6.16%、実験値C 61.07%、H 6.09%)から帰属した。

実施例1

合成例2で得られたトリ(3, 5-ジ- α -ブチルメチルカルボニロキシベンジル)1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシレートの20重量%ヘキサン溶液に、ジフェニルヨードニウム-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネートを5重量%となるよう添加した。得られた溶液を0.5 μm フィルターで濾過し、ポジ型感光線性組成物とした。得られた組成物を1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンで処理されたシリコンウエーハの表面に1500rpmでスピコートし、ホットプレート上で100℃で3分間プリバークし、レジスト膜を形成した。該レジスト膜をマスクを介して超高圧水銀ランプで密着露光した後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、ポジ型のレジストパターンが得られ、3.5 μm のラインアンドスペースパターンを形成できる解像力であった。

【発明の効果】本発明のポジ型感光線性組成物は従来のものに比べて感度および解像度が著しく優れており、半導体集積回路の一層の高集積化に伴って高まっているレジストパターンの微細化の要求に応えるものである。